35881/P/1 [P.] 81407

SUR L'ACTION CHIMIQUE

DU

COURANT VOLTAÏQUE.

SIXIÈME MÉMOIRE,

PAR

Mr. Charles Matteucci.

(Extrait des Archives de l'Electricité, Supplément à la Bibliothèque Universelle de Genève.)

[1841.]

WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

SUR L'ACTION CHIMIQUE DU COURANT VOLTAÏQUE. Sixième Mémoire, par Mr. CH. MATTEUCCI.

Après avoir établi d'une manière générale la loi découverte par Faraday, de l'action chimique définie du courant électrique, j'ai poursuivi mes recherches dans le but de découvrir le véritable rapport qui doit exister entre les affinités chimiques qui réunissent les éléments d'une combinaison quelconque, et les forces électriques qui sont nécessaires pour les vaincre. Je rappellerai en peu de mots l'état actuel de nos connaissances sur ce point.

Depuis les premières découvertes de Berzélius, Davy, Becquerel, etc., etc., on a toujours admis que les différentes combinaisons se laissent décomposer plus ou moins facilement par le courant électrique. Faraday, par ses célèbres travaux, a beaucoup accru nos connaissances sur ce sujet : c'est en partant du principe, qu'un rapport déterminé doit exister entre l'action chimique qui développe le courant (action électro-générante), et la résistance chimique que le courant peut vaincre, que Faraday a donné une certaine série dans laquelle plusieurs combinaisons sont disposées dans l'ordre de la facilité plus ou moins grande qu'elles ont à se laisser décomposer par le courant. J'ai montré dans mes Mémoires précédents, et Mr. Buff vient de le confirmer de nouveau, que les différences dans l'action chimique électro-générante, se réduisent à faire varier la quantité d'électricité qui dans un temps donné passe à travers une certaine combinaison, et qui est réduite en courant. Pour le but que je me suis proposé, il fallait opérer dans les cas les plus simples, afin de bien déterminer d'avance les rapports des affinités chimiques des combinaisons qu'on soumet à la dé-

composition. Mr. Becquerel a attaqué directement ce même point, en se fondant sur un principe très-ingénieux. L'illustre physicien français fait passer le même courant dans le même temps à travers l'eau acidulée du voltaïmètre, et à travers un liquide qui est composé de deux sels métalliques en dissolution et mêlés ensemble. Les deux sels n'étant pas également décomposables, les produits qu'on obtient par le passage du courant, appartiennent aux deux sels en proportions différentes. C'est ainsi que dans un mélange de nitrate d'argent et de cuivre, on obtient presque de l'argent seul au pôle négatif. Mr. Becquerel augmente la proportion du sel moins décomposable, qui est dissoute dans le mélange, et il tient note du rapport dans lequel sont les quantités atomiques des deux sels dissous et mêlés, lorsque l'on parvient à obtenir au pôle négatif les deux métaux (argent et cuivre) dans des quantités proportionnelles à leurs équivalents chimiques. C'est justement à ce terme, c'est-à-dire quand le dépôt vers l'électrode négatif renferme une partie atomique de cuivre et une partie atomique d'argent, qu'on doit admettre que le courant se partage en deux parties égales, qui agissent comme séparément sur ces deux sels, et que par conséquent c'est une égale affinité chimique qui réunit alors les éléments des deux combinaisons qui sont décomposées. Les expériences de Mr. Becquerel établissent évidemment l'influence exercée par la masse sur l'affinité chimique; et comme les deux sels sont ajoutés dans des quantités proportionnelles aux équivalents chimiques, on connaît dans quel rapport se trouvent ces quantités atomiques, lorsque les affinités sont rendues égales. Becquerel a trouvé qu'il fallait une partie atomique de nitrate d'argent, et 67 part. atom. de nitrate de cuivre hydraté, pour obtenir un équivalent de cuivre et un d'argent à l'électrode négatif. Il a beaucoup varié ses expériences, et ses résultats sont pleins d'intérêt. Il est pourtant bien juste de faire observer que le principe de Becquerel ne peut s'appliquer que dans un très-petit nombre de cas, c'est-à-dire

à des combinaisons qui sont dissoutes dans l'eau, et qui ne se décomposent pas lorsqu'elles se trouvent mêlées ensemble. L'affinité de l'eau pour ces combinaisons, l'affinité qui peut exister entre elles, sont encore des éléments qui peuvent varier indépendamment de l'affinité des deux éléments (oxigène et métal) qu'on veut vaincre par ce courant. Il fallait aussi s'assurer d'avance que l'action chimique du courant sur deux combinaisons mêlées ensemble, ne varie pas avec l'intensité du courant, c'est-à-dire avec la quantité d'électricité qui, dans un temps donné, circule à travers le mélange. En effet, j'ai trouvé dans mon premier Mémoire (*Bibl. Univ.* mars 1839, p. 166), lorsque j'ai démontré le principe sur lequel est fondée l'application que Mr. Becquerel vient de faire, que deux combinaisons mêlées ensemble ne se décomposaient pas dans le même rapport par l'effet de courants d'une intensité différente. Le travail de Mr. Becquerel est toujours important en ce qu'il a démontré l'influence des masses sur les affinités chimiques, et le rapport dans lequel cette influence s'exerce dans un certain nombre de cas.

Un autre fait qui détermine la liaison qui existe entre l'affinité chimique et la force électrique nécessaire pour la vaincre, est celui qu'a découvert Faraday et que j'ai étudié dans mes Mémoires précédents. Faraday a fait voir que, en général, les composés d'un équivalent avec un équivalent, lorsqu'ils sont parcourus à l'état de fusion par un courant électrique, sont décomposés, et obéissent à la loi de l'action chimique définie du courant. Lorsque les composés contiennent un plus grand nombre d'équivalents, ils ne sont plus également décomposés. C'est ainsi que j'ai démontré que la combinaison d'un équivalent avec deux équivalents, éprouve la moitié de l'action électro-chimique qui est exercée sur une combinaison d'un équivalent avec un équivalent. Lorsque la combinaison est d'un équivalent avec trois, la décomposition électrique est réduite à un sixième de ce qu'elle serait pour une combinaison

d'un équivalent avec un équivalent. J'ai confirmé dernièrement ce résultat contenu dans mes Mémoires antérieurs. En faisant passer le courant par l'eau du voltaïmètre et par le chlorure d'antimoine fondu, on obtient pour l'antimoine un nombre égal au $\frac{1}{6}$ de celui qui est adopté par les chimistes. L'antimoine se sépare pur en petites aiguilles. Le bi-chlorure d'étain qui est composé d'un atome d'étain et de 4 atomes de chlore, ne donne point du tout passage au courant. J'ai opéré dernièrement avec une pile de 400 éléments, et j'avais un galvanomètre très-sensible dans le circuit : ce corps est absolument incapable de transmettre le courant électrique. C'est un fait très-remarquable, si on se rappelle que le proto-chlorure d'étain conduit le courant et se laisse décomposer. La différence est donc due au nombre relatif des atomes qui forment la combinaison. J'ai plongé dans le bi-chlorure d'étain une lame de platine et une de fer, liées aux extrémités d'un galvanomètre très-sensible ; j'ai même chauffé le bi-chlorure, et toutefois je n'ai obtenu aucun signe de courant ; j'ai employé une lame de cuivre ou d'étain, ou un morceau de potassium au lieu de la lame de fer, et les résultats ont été les mêmes. Ce n'est qu'avec un couple zinc et platine que j'ai obtenu de véritables signes du courant ; ils étaient plus forts lorsque le bi-chlorure était chauffé. La lame de zinc était la lame positive, et on a trouvé en effet qu'elle était sensiblement attaquée par le liquide. Ce fait, qui est encore une nouvelle preuve de l'origine chimique du courant voltaïque, sert également à établir davantage la liaison qui a lieu entre la décomposition électro-chimique ou l'électrolysation de Faraday et le pouvoir de conduire le courant.

Il existe donc des composés faits d'un équivalent d'un corps avec l'équivalent d'un autre corps qui conduisent le courant, lorsqu'ils sont liquéfiés par la chaleur ; les produits de leur décomposition sont soumis à la loi générale de l'action chimique définie du courant électrique. C'est donc sur ce genre de com-

posés que j'ai dirigé mes recherches afin de déterminer le rapport qui doit exister entre le pouvoir chimique du courant et l'affinité. Quoiqu'on trouve dit dans les traités que l'action chimique du courant est d'autant plus forte que l'affinité chimique qu'il doit vaincre est plus faible, il n'est pas moins vrai que Faraday, en partant de son hypothèse pour expliquer la décomposition électro-chimique, a admis que les corps qui se laissent plus facilement décomposer par le courant, sont ceux dont les éléments sont réunis par une plus grande force chimique. Mes recherches étaient d'autant plus difficiles que le nombre des combinaisons fusibles à une température qui ne soit pas très-élevée, et composées d'un équivalent avec un équivalent, est très-limité. On voit aussi que je ne pouvais pas mêler ensemble ces composés, vu qu'ils sont à l'état de fusion, et que je devais par conséquent abandonner le procédé que j'avais déjà employé dans certains cas, et sur lequel sont fondées les découvertes de Becquerel. Au lieu donc de faire partager le courant, je dirai presque par lui-même, en le faisant passer à travers le mélange de deux corps dont on veut comparer le pouvoir conducteur dans son rapport avec leur degré d'affinité, j'ai dû partager le courant en deux courants partiels. — La disposition de mon appareil est très-simple. Le courant de la pile passe à travers de l'eau acidulée à 22° B., contenue dans le voltaïmètre A, et ensuite par deux arcs semblables de platine, il se divise entre les deux voltaïmètres a et a' et de nouveau se réunit après ce passage. Les deux voltaïmètres a et a' contiennent les composés qu'on veut soumettre au passage du courant pour en étudier le pouvoir conducteur : le voltaïmètre A détermine dans tous les cas la quantité totale d'électricité qui passe par l'appareil. Je crois inutile de rapporter ici toutes les expériences que j'ai faites pour m'assurer que dans tous ces cas la somme des produits obtenus en a et a' est toujours équivalente à la quantité d'eau décomposée dans le voltaïmètre A. J'ai vérifié ce principe dans toute sa généralité, en

me servant de combinaisons très-différentes dans les deux voltaïmètres a et a'. Il faut employer de l'eau acidulée à la même densité : sans cela, comme l'avait déjà observé Faraday, on obtient de petites différences qui sont dues à la différence de solubilité des deux gaz dans les solutions qui ne sont pas également chargées d'acide sulfurique. De même, en employant l'acétate de plomb à l'état de fusion ignée, il ne faut pas prolonger trop l'expérience ; la quantité de plomb que le courant sépare se trouve d'autant plus faible, relativement à celle qui s'obtient au commencement de l'expérience, que l'expérience est plus prolongée. Ce fait, que j'avais déjà découvert dans mes premières recherches et qui est décrit dans mes Mémoires, doit rentrer dans ceux que nous avons exposés à propos de l'influence du nombre des équivalents qui entrent dans une combinaison. L'acétate de plomb que l'on continue à chauffer après l'avoir fondu, perd une partie de son acide, et passe à l'état d'acétate tri-basique. J'ai encore recherché si, en faisant varier l'intensité du courant qui est mesurée par le nombre de centimètres cubes des éléments gazeux de l'eau, développés dans un temps donné, on fait changer le rapport d'électrolysation des deux liquides qui n'ont pas le même pouvoir conducteur et qui sont contenus dans les deux voltaïmètres partiels. J'ai employé d'abord le même liquide dans tous les voltaïmètres, en faisant varier seulement la quantité d'acide sulfurique ajoutée à l'eau. Lorsqu'on emploie des solutions qui sont très-loin d'être au *maximum* de conductibilité, on trouve qu'en variant l'intensité du courant, on fait aussi varier le rapport de conductibilité des deux liquides. Si on a, dans les deux voltaïmètres a et a' deux solutions d'eau et d'acide sulfurique dont l'une soit plus conductrice que l'autre, et qu'on augmente l'intensité du courant, on trouve qu'une plus grande portion du courant passe par le voltaïmètre qui contient l'eau plus acidulée. Les tableaux suivants présentent, à l'appui de cette proposition, les résultats d'un certain nombre d'expériences.

		Densité de l'eau acidulée.	Mélange gazeux obtenu.	Temps employé pour obtenir 10 c. c. de mélange gazeux.
Voltaïmètre principal.	A	15° B.	10 c. c.	
Voltaïmètres secondaires.	*a*	*id.*	5	30″
	a′	*id.*	5	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	6	256″
	a′	10°	4	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	6,25	74″
	a′	10°	3,75	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	6,40	30″
	a′	10°	3,60	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	6,50	22″
	a′	10°	3,50	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	8	190″
	a′	2°	2	
	A	15° B.	10 c. c.	
	a	*id.*	7,30	440″
	a′	2°	2,70	

Lorsqu'on emploie des liquides qui sont au maximum de conductibilité, les différences produites par l'intensité variable du courant disparaissent. C'est ainsi qu'avec de l'eau acidulée depuis 22° B. à 30° B. ou avec des sels à l'état de fusion ignée, on obtient toujours les mêmes produits, quelle que soit l'intensité du courant qu'on emploie. Pour une quantité donnée d'eau qui est décomposée dans le voltaïmètre principal, les quantités des produits électrolytiques qu'on obtient dans les deux voltaïmètres secondaires, sont constantes lorsqu'il s'agit des corps au *maximum* de conductibilité.

§ I. *Du rapport entre l'électrolysation de certaines combinaisons, et l'affinité chimique des éléments dont elles sont formées.*

J'ai commencé en prenant de l'eau acidulée à 1,232 pour liquide de comparaison. J'ai mis ce liquide dans le voltaïmètre A, et dans l'un des voltaïmètres secondaires (*a* par exemple). Dans l'autre voltaïmètre a', j'ai mis le corps dont je voulais étudier le pouvoir conducteur comparativement avec celui de l'eau. Il est clair que, pour les composés que j'ai soumis à mes expériences, le pouvoir conducteur est lié essentiellement à l'électrolysation, c'est-à-dire à la faculté de se laisser plus ou moins facilement décomposer par le courant électrique. Tout le soin que j'ai dû avoir dans ces expériences se réduit à ne faire passer le courant que lorsque les combinaisons sont à l'état de fusion complète, à tenir autant que possible les extrémités ou pôles de platine à la même distance dans tous les voltaïmètres, et à agiter de temps en temps le liquide, au cas qu'on puisse craindre que le produit métallique qui s'obtient au pôle négatif ne vienne en contact avec l'autre pôle. Dans chaque expérience je me suis toujours contenté de recueillir 12 c. c. de mélange gazeux dans le voltaïmètre A principal, en employant deux cloches séparées pour l'hydrogène et pour l'oxigène. Sans recueillir et peser toutes les fois la quantité de métal qui est séparée dans le voltaïmètre a', je me contente de mesurer la quantité d'eau qui est décomposée dans le voltaïmètre *a*. Il est clair que la quantité de la combinaison qui est décomposée en a', est équivalente chimiquement à la quantité d'eau qui forme la différence entre l'eau décomposée dans le voltaïmètre A et l'eau décomposée en *a*. Le courant généralement employé me donnait 6 c. c. de mélange gazeux dans 60″. Voici les résultats les plus remarquables : — L'eau acidulée du voltaïmètre *a* n'est point du tout décomposée, lorsque le courant peut se

partager entre elle et le protoxide de plomb, le chlorure d'argent, l'iodure de plomb : tout le courant passe par ces composés lorsqu'ils sont fondus, plutôt que par l'eau qui est acidulée et au maximum de conductibilité. Avec le chlorure de plomb, j'ai pour 12 c. c. de mélange gazeux 1,5 c. c. de ce mélange dans l'eau du voltaïmètre *a*. Avec le nitrate d'argent, le courant a été entièrement transmis, comme avec les trois composés nommés précédemment. En employant l'acétate de plomb à l'état de fusion ignée, j'ai, pour 12 c. c. de mélange gazeux, 8 c. c. du même mélange dans le voltaïmètre *a*, et 18 mg. de plomb dans ce sel fondu au pôle négatif. On peut déduire de ces résultats que l'eau la plus acidulée avec l'acide sulfurique, et portée ainsi au maximum du pouvoir conducteur que ce liquide peut acquérir, est inférieure dans ce pouvoir aux composés binaires de premier ordre que j'ai soumis à l'expérience.

Au lieu d'eau acidulée dans le voltaïmètre *a*, j'ai employé de l'acétate de plomb à l'état de fusion ignée, et je l'ai comparé à l'oxide de plomb qui était mis dans le voltaïmètre *a*′. J'ai trouvé, pour 12 c. c de mélange gazeux du voltaïmètre A, 9 à 10 mg. de plomb dans l'acétate de plomb, et 60 mg. dans l'oxide de plomb. Ce résultat prouve évidemment que l'oxide de plomb à l'état salin est moins électrolysable que le même oxide libre. — En comparant l'acétate de plomb et le nitrate d'argent, j'ai obtenu, pour 12 c. c. de mélange gazeux, 4 mg. de plomb, et 70 mg. d'argent, ce qui prouve combien l'oxide d'argent est plus électrolysable que l'oxide de plomb. Ces résultats sont tous d'accord avec les propriétés chimiques de ses composés : ils se laissent d'autant plus facilement décomposer par le courant électrique, que l'affinité chimique qui réunit les éléments dont ils sont formés est moins forte. — J'ai cru important de varier mes expériences afin de confirmer ce principe, qu'on s'était empressé d'adopter sans des preuves suffisantes. J'ai comparé le chlorure de plomb et celui d'argent à l'eau acidu-

lée, et j'ai trouvé qu'avec le premier il y a une portion du courant qui passe par l'eau acidulée, ce qui n'arrive pas avec le chlorure d'argent. Il y a, quand c'est le chlorure de plomb, 1,5 c. c. de mélange gazeux dans l'eau acidulée du voltaïmètre *a* pour 12 c. c. de mélange gazeux du voltaïmètre A. J'ai trouvé, par ce même procédé, que le chlorure de plomb est bien moins électrolysable que l'iodure et l'oxide de plomb. J'ai comparé les chlorures de plomb et d'argent à l'acétate de plomb qui se trouvait au lieu de l'eau acidulée dans le voltaïmètre *a*. J'ai obtenu pour 12 c. c. de mélange gazeux 10 mg. de plomb dans l'acétate de plomb, lorsqu'il était placé parallèlement avec le chlorure de plomb; et quand j'ai fait cette expérience avec le chlorure d'argent, j'ai eu à peine des traces sensibles de plomb dans l'acétate. En comparant avec l'acétate de plomb, le chlorure et l'iodure de plomb, je trouve que, pour 12 c. c. de mélange gazeux du voltaïmètre A, on a 10 mg. de plomb dans l'acétate, et le reste dans le chlorure. L'iodure m'a donné un résultat qui n'en diffère pas beaucoup; on a toujours une quantité un peu moindre de plomb dans l'acétate, lorsqu'on emploie l'iodure au lieu du chlorure de plomb. J'ai comparé le proto-chlorure d'étain avec l'acétate de plomb, et, pour 12 c. c. de mélange gazeux, j'ai obtenu 64 mg. de plomb dans l'acétate, et à peine 3 mg. d'étain dans le proto-chlorure. On voit par là que le proto-chlorure d'étain est un liquide bien difficilement électrolysable, et on sait bien en chimie combien est grande l'affinité du chlore pour l'étain. Ce fait nous conduit à expliquer l'absence de pouvoir conducteur dans le bichlorure d'étain, et la faiblesse du même pouvoir dans le chlorure d'antimoine. Outre la grande affinité qui réunit les éléments de ces corps, leur composition en équivalents, que nous savons n'être pas d'un équivalent avec un équivalent, est une circonstance qui exerce une grande influence sur le phénomène dont il s'agit.

Je rapporterai encore les résultats obtenus en comparant

avec le nitrate d'argent l'iodure et l'acétate de plomb. J'ai obtenu, pour 12 c. c. de mélange gazeux, 30 mg. d'argent dans le nitrate, c'est-à-dire que presque la moitié du courant a passé par l'iodure; avec l'acétate de plomb, il y a 70 mg. d'argent, et 4 mg. de plomb dans l'acétate; l'iodure de plomb est donc bien plus électrolysable que l'acétate de plomb. Tous ces résultats, qu'il m'a été impossible d'étendre à un plus grand nombre de composés, établissent d'une manière incontestable que le pouvoir électrolysant, ou la propriété qu'a le courant de décomposer les combinaisons, varie avec le degré d'affinité qui réunit les éléments de ces combinaisons: ce qui conduit aussi à admettre que, pour les combinaisons que j'ai étudiées, le pouvoir conducteur est essentiellement lié à leur degré d'électrolysation.

§ II. *De l'électrolysation de l'eau et des corps qui y sont dissous.*

C'est un fait établi depuis les premières recherches d'électrochimie, que les sels et les acides ajoutés à l'eau rendent ce liquide plus électrolysable. Cette influence se manifeste de différentes manières. C'est ainsi que nous savons maintenant que les acides sulfurique, phosphorique, etc., augmentent l'électrolysation de l'eau sans être eux-mêmes décomposés, et Faraday a bien démontré que si, dans quelques cas, on a du soufre ou du phosphore au pôle négatif, ce sont là des produits secondaires. Les acides hydrochlorique, hydriodique, etc., lorsqu'ils sont combinés avec l'eau, sont directement décomposés par le courant, et dans ce cas l'augmentation de l'électrolysation qu'on trouve dans l'eau, lorsque ces acides y ont été placés, n'est plus due à l'eau, mais aux acides eux-mêmes. J'ai même montré, dans mes mémoires précédents, que dans quelques cas l'eau et ces acides mélangés sont décomposés dans le

même temps, et que cette double décomposition se faisait toujours suivant la loi de l'action chimique définie du courant. Lorsqu'une combinaison saline ou binaire du second ordre est placée et dissoute dans l'eau, j'ai démontré que dans tous les cas c'est la seule combinaison saline qui est décomposée directement. Mes expériences et celles de Mr. Daniell, qui sont parfaitement d'accord, établissent que cette décomposition des sels dissous dans l'eau, est encore sujette à la loi de l'action chimique définie du courant.—La première question qui se présente à résoudre maintenant, est celle de la propriété que les acides sulfurique, phosphorique, etc., ont d'augmenter l'électrolysation de l'eau. Ces acides ne sont pas décomposés directement par le courant, et ils ne peuvent non plus favoriser la décomposition de l'eau par leur action chimique, comme le fait l'acide nitrique. Quelle est donc la manière d'agir de ces acides? Les belles recherches de Graham ont mis hors de doute que l'eau remplace exactement les oxides, équivalent par équivalent, et qu'elle peut, par conséquent, se combiner aux acides en formant de véritables combinaisons salines. Si donc, dans un mélange d'eau et d'acide sulfurique, on a une combinaison d'acide et d'eau, dissoute dans l'eau, on doit s'attendre à obtenir par le passage du courant les mêmes produits qu'on a dans une solution saline, c'est-à-dire que l'eau doit passer avec l'hydrogène au pôle négatif, tandis que l'oxigène et l'acide se porteront au pôle positif. Ces conséquences ont été parfaitement confirmées par les expériences de Mr. Daniell. On n'a qu'à séparer un récipient quelconque en deux, avec un diaphragme, à verser dans les deux cavités ainsi formées de l'eau acidulée, et à faire passer le courant : on trouve ainsi, que dans le liquide dans lequel est plongé le pôle négatif, une partie de l'acide sulfurique a disparu pour se rendre dans le liquide du pôle positif. On peut démontrer ce résultat en prenant la densité des deux liquides avant et après l'expérience, ou bien en déterminant par l'analyse la quantité d'acide sulfurique qui est contenue

dans une quantité donnée de deux solutions. Mr. Daniell a tâché de déterminer quelle était en équivalents la quantité d'acide sulfurique séparée par le courant dans de l'eau acidulée, en comparaison de la quantité d'eau ou d'un autre électrolyte décomposée par le même courant. D'après les expériences de Mr. Daniell, quelle que soit la densité de l'eau acidulée, pour un équivalent d'un électrolyte quelconque décomposé il y aurait $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'acide sulfurique transporté au pôle positif. J'ai repris ces expériences en faisant varier la densité des solutions acides depuis 1,023 à 1,076. Mes résultats ne sont pas d'accord avec ceux de Mr. Daniell : j'ai obtenu pour un équivalent d'un électrolyte quelconque la moitié d'un équivalent d'acide sulfurique. C'est en augmentant beaucoup la densité des solutions acides que j'ai obtenu des rapports très-variables, mais qui étaient pourtant d'accord pour établir que la quantité de la combinaison de l'eau et de l'acide qui est électrolysée diminue avec la proportion de l'acide qui se trouve dans l'eau. Un tel résultat m'a paru même très-concluant en faveur de ma manière d'opérer. Je prends pour cela un tube de verre ouvert que je ferme à une extrémité avec un double diaphragme de membrane ; je verse dans l'intérieur du tube de l'eau acidulée, et je plonge le tube dans de l'eau acidulée semblable. Je tâche que l'expérience dure le moins de temps possible, en employant le courant d'une grande intensité. Quand elle est finie, je détermine par l'analyse la quantité absolue d'acide sulfurique qui est contenue dans une quantité donnée du liquide du pôle positif ; puis je compare cette quantité à celle qui était contenue dans le même liquide avant le commencement de l'expérience. — J'avoue que de nouvelles expériences sont encore nécessaires pour éclaircir ce sujet : ce qui résulte pourtant de mes recherches et de celles de Mr. Daniell, c'est que, dans le passage du courant par l'eau acidulée, c'est bien une combinaison d'eau et d'acide qui est décomposée dans un rapport déterminé. Peut-être, par cette combinaison, l'affinité des éléments de l'eau est-elle très-affaiblie, ce qui me semble d'accord avec

les théories chimiques; peut-être aussi que les éléments de l'eau et de l'acide entrent dans une nouvelle combinaison qui est plus électrolysable.

Pour étudier encore mieux le rôle des acides qui sont dissous dans l'eau, j'ai comparé entre elles deux solutions, l'une d'acide phosphorique, l'autre d'acide sulfurique. J'ai employé pour cela l'appareil déjà décrit, en versant les deux solutions dans les deux voltaïmètres partiels a et a'. L'expérience se réduisait à comparer entre eux les produits gazeux donnés par les deux solutions pour une quantité d'eau décomposée dans le voltaïmètre principal. J'ai comparé d'abord les deux solutions sulfurique et phosphorique en les prenant à la même densité. J'ai trouvé que le courant ne se partageait pas également entre elles, et que la solution sulfurique était encore bien plus électrolysable que l'autre. Pour une quantité de mélange gazeux, obtenue dans le voltaïmètre principal, j'avais, dans les deux voltaïmètres a et a', des quantités du même mélange qui étaient dans le rapport de 15 à 1. J'ai continué à ajouter de l'acide phosphorique à la solution, jusqu'au point d'y obtenir la même quantité du mélange gazeux que j'avais dans la solution sulfurique. En comparant alors les quantités des deux acides ajoutées à une quantité d'eau, j'ai trouvé que ces quantités étaient dans un rapport qui ne diffère pas beaucoup de celui des nombres équivalents des deux acides. Ce résultat, tout en méritant une étude plus approfondie, nous conduit toutefois à regarder l'influence des acides dans l'électrolysation de l'eau dans laquelle ils sont dissous, comme liée à l'état de combinaison dans lequel ces acides entrent avec l'eau.

J'ai encore à étudier l'action des sels dissous dans l'eau. C'est un fait découvert depuis longtemps, qu'en augmentant la proportion d'un sel qui est dissous dans l'eau, on rend cette solution plus conductrice, et que les produits de la décomposition électro-chimique deviennent plus abondants. Becquerel est parvenu, en se fondant sur le principe que j'ai déjà décrit, à établir dans quel rapport atomique doivent être dissous deux

sels, pour devenir également électrolysables. Il déduit de ces résultats, que, en augmentant la quantité du sel moins électrolysable, on rend ainsi moins forte l'affinité entre ses éléments. Nous savons qu'un sel dissous dans l'eau est décomposé directement par le courant, et que l'action du courant ne porte plus, par conséquent, que sur la combinaison saline. Il est donc naturel de considérer le sel dissous dans l'eau, comme si ce même sel était à l'état de fusion ; sa moindre électrolysation peut s'expliquer par sa moindre densité, ou par la plus grande distance à laquelle se trouvent ses molécules et par l'action chimique de l'eau. Je ne puis décrire qu'une seule expérience, qui vient à l'appui de cette manière de considérer l'électrolysation des solutions salines. On est arrêté, dans ces recherches, par le nombre très-limité des corps qui peuvent être soumis à des expériences convenables. J'ai préparé deux solutions de nitrate d'argent, une dans l'alcool à 34° B., et l'autre dans l'eau. Il a fallu chauffer ces deux solutions jusqu'à 30° C. C'est ainsi que j'ai pu dissoudre dans 21^{gr} d'alcool $3^{gr},390$ de nitrate d'argent. L'autre solution aqueuse contenait $0^{gr},335$ de nitrate sous le même volume, et je ne l'ai chauffée que pour avoir des circonstances identiques. J'ai versé ces deux solutions dans les voltaïmètres a et a'. Ces deux solutions du même sel, dans deux liquides différents, avaient sensiblement la même densité, et étaient aussi également électrolysables. Pour 18^{cc} de mélange gazeux du voltaïmètre A, j'ai eu 57^{mg} d'argent dans la solution alcoolique, et 56^{mg} dans la solution aqueuse. La somme de ces deux nombres, qui sont presque égaux, correspond exactement à la quantité d'eau décomposée dans le voltaïmètre. — J'ai tenté cette même expérience sur l'acétate de plomb, et j'ai trouvé que, quoiqu'on rende également dense la solution alcoolique et la solution aqueuse, la première reste cependant moins électrolysable. Il faudrait varier beaucoup ces expériences, et l'on parviendrait certainement à expliquer quelle est la véritable influence du liquide sur le corps qui s'y trouve dissous.

J'étais curieux de voir si, en opérant avec le procédé que

j'ai décrit, et en tenant les deux sels séparés, on parviendrait aux mêmes résultats que Mr. Becquerel, relativement aux quantités de ces sels qui sont nécessaires pour qu'ils deviennent électrolysables. J'ai commencé par deux sels qui ont le même oxide et un acide différent : c'étaient le sulfate et le nitrate de cuivre; j'ai ajouté à 10gr d'eau des quantités différentes de ces deux sels, en commençant par 5gr de nitrate. J'ai trouvé que le courant se partageait exactement entre les deux solutions quand, pour 1 atome de nitrate, il y avait 3 atomes de sulfate. C'est avec 10 atomes d'acétate de plomb et 1 atome de nitrate de plomb ajoutés à 100gr d'eau, que j'ai obtenu deux liquides également électrolysables. — Un atome de nitrate d'argent, et 4 atomes de nitrate de plomb ajoutés à 100gr d'eau, donnent deux liquides qui se laissent également décomposer. J'ai, pour 12cc de mélange gazeux dans le voltaïmètre principal A, 40mg de plomb et 38mg d'argent. Il faut 1 atome de nitrate d'argent, et 20 atomes d'acétate de plomb pour avoir deux liquides également électrolysables. Il faut 2 $\frac{1}{2}$ atomes de nitrate de cuivre, et 1 atome de nitrate d'argent pour faire deux liquides également décomposables. — Je prépare ces solutions avec 1gr de nitrate d'argent que j'ajoute à 100gr d'eau, et avec des quantités atomiques proportionnelles au nombre que j'ai donné de l'autre sel. Ce qui résulte de ces expériences, c'est que les quantités de ces sels qui doivent être ajoutées à l'eau pour faire des solutions également électrolysables, sont d'autant plus grandes que les sels sont, à l'état de fusion, plus difficilement électrolysables. On voit également que les quantités des différents sels, qui donnent à une même quantité d'eau un égal pouvoir conducteur, ne sont pas dans le même rapport que celui qui a été trouvé par le procédé de Mr. Becquerel. Il paraît que l'action réciproque des deux sels mêlés ensemble rend plus grande l'affinité des éléments des composés. C'est encore un sujet sur lequel je me propose de poursuivre des recherches.

Au Cabinet de Physique. Pise, 21 *juillet* 1841.

NOTE SUR UN PHÉNOMÈNE PRÉSENTÉ PAR LA SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT DÉCOMPOSÉE PAR LE COURANT, par Mr. Ch. Matteucci.

Dans mon 4^me^ Mémoire (décembre 1839) j'ai décrit le fait suivant. Si on fait passer le courant électrique par une dissolution de nitrate d'argent, on voit se former au pôle négatif un dépôt floconneux noir qui s'attache au fil de platine, et qui devient de la couleur d'argent toutes les fois que le courant cesse de passer ou bien que ce dépôt se détache du fil et tombe dans le liquide. Ce passage de la couleur noire à l'autre est instantané.

La formation du dépôt noir et la production du phénomène n'ont lieu que dans certaines conditions. Si la solution est très-chargée de nitrate d'argent, l'argent se sépare toujours très-bien cristallisé. C'est en diluant cette solution qu'on arrive à l'obtenir. Si on prépare une solution de 100^{gr} d'eau et de 1^{gr} de nitrate d'argent, on obtient immédiatement le phénomène. J'avais un courant de six piles, qui donnait 1 c. c. d'hydrogène dans 34″. Si on dilue encore la solution, il cesse de se produire ; il faut, pour le produire, un courant d'autant plus fort que la solution est moins chargée de sel. Soit que l'argent se sépare à l'état floconneux ou à l'état cristallisé, la quantité ne varie pas sensiblement, et elle est sensiblement égale à celle que donne le calcul, en partant de la quantité d'eau qui est décomposée dans le voltaïmètre par le même courant qui décompose le nitrate. Lorsqu'un morceau de ce dépôt, redevenu blanc, est placé dans la solution de nitrate d'argent entre les deux pôles, on le voit noircir dans celles de ses parties qui sont près du pôle positif. Si ce dépôt est transporté dans un autre liquide où l'on fasse passer le courant, pourvu que ce liquide

ne contienne pas de nitrate d'argent, le dépôt reste blanc malgré le passage du courant. Une seule goutte de nitrate d'argent fait apparaître le phénomène.

Le dépôt, noir tant que le courant passe, devient blanc si on agite le fil et le dépôt dans le liquide; et si l'on fait tomber sur lui un filet du même liquide, il repasse de nouveau à la couleur noire. Si on transporte le fil recouvert du dépôt floconneux noir, dans une solution de nitrate d'argent très-chargée de sel et qui donne par conséquent l'argent à l'état métallique, on voit le dépôt se couvrir d'argent cristallisé, et le phénomène n'a pas lieu. Quelle que soit la distance, de 3 à 4 millim. jusqu'à $0^{m},2$, à laquelle on tient les deux fils de la pile dans la solution, le phénomène se produit également. Si on interpose une lame de verre entre les deux fils, le dépôt reste blanc, et il devient noir si la lame est enlevée. Je crois que ce fait doit être attribué à la différence d'intensité qu'a le courant avec ou sans la lame interposée. Puisque le phénomène a lieu à des distances si grandes, on ne peut pas attribuer l'absence du phénomène, lorsque la lame de verre est interposée, à l'action qu'exerceraient les produits de deux pôles et qui n'aurait pas lieu dans ce cas. L'acétate d'argent, dissous dans une grande quantité d'eau, donne les mêmes phénomènes que les nitrates, et ils se produisent également après avoir ajouté à la solution de l'acide nitrique et sulfurique en excès. J'avoue que je n'ai point pu jusqu'ici me rendre exactement compte du phénomène. Les solutions salines de cuivre et de plomb très-étendues donnent, au lieu du plomb et du cuivre métalliques, un dépôt noir qu'on trouve composé du métal pur. On pourrait soupçonner que le dépôt noir est formé d'oxide d'argent qui est conservé par le passage du courant, et qui, une fois que le courant cesse, passe immédiatement à l'état métallique. — Ce n'est là qu'une hypothèse toute gratuite, et qui a besoin de l'appui de l'expérience.

Pise, 21 *juillet* 1841.